



Influence de la teneur en oxygène sur la microstructure et le comportement mécanique de la phase “ ex bêta ” résultant de l’oxydation à haute température (1000-1200°C) du zircaloy 4

A. Stern, J.C. Brachet, V. Maillot, Françoise Barcelo, René R, R.C. Maury, D. Hamon, T. Guilbert, S. Poissonnet, André Pineau, J.P. Mardon, et al.

► To cite this version:

A. Stern, J.C. Brachet, V. Maillot, Françoise Barcelo, René R, R.C. Maury, et al.. Influence de la teneur en oxygène sur la microstructure et le comportement mécanique de la phase “ ex bêta ” résultant de l’oxydation à haute température (1000-1200°C) du zircaloy 4. Matériaux 2006, 2006, Dijon, France. 10 p. hal-00144551

HAL Id: hal-00144551

<https://hal.science/hal-00144551>

Submitted on 10 May 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L’archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d’enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Influence de la teneur en oxygène sur la microstructure et le comportement mécanique de la phase « ex bêta », résultant de l'oxydation à haute température (1000 – 1200°C) du Zircaloy-4.

A. Stern^a, J.-C. Brachet^a, V. Maillot^a, F. Barcelo^a, R. Maury^a, D. Hamon^a, T. Guilbert^a, S. Poissonnet^b, A. Pineau^c, J.P. Mardon^d et A. Lesbros^e.

^a CEA-Saclay, DEN-DANS/DMN/SRMA, 91191 Gif Sur Yvette, anthony.stern@cea.fr

^b CEA-Saclay, DEN-DANS/DMN/SRMP, 91191 Gif Sur Yvette.

^c Centre Des Matériaux Pierre et Marie Fourt, ENSMP, 91003 Evry.

^d AREVA-NP Fuel, 10 rue Juliette Récamier, 69546 Lyon Cedex 06.

^e EDF/SEPTEN, 69628 Villeurbanne Cedex.

RESUME :

L'étude ici illustrée s'intéresse au comportement thermo - métallurgique - mécanique des alliages de Zr des tubes de gainage du combustible des Réacteurs nucléaires à Eau Pressurisée (REP), lors de transitoires à hautes températures (HT) en ambiance vapeur d'eau, simulant des conditions hypothétiques accidentelles (dites APRP). Il apparaît intéressant d'approfondir la connaissance des phénomènes métallurgiques et thermomécaniques mis en jeu lors de tels transitoires, en particulier vis-à-vis du comportement mécanique résiduel « post oxydation trempe ».

Différentes teneurs en oxygène ont été incorporées dans l'alliage étudié, pour simuler la diffusion de cet élément dans le substrat métallique qui intervient lors de l'oxydation HT. Des caractérisations microstructurales par EBSD, MET, MEB... et des caractérisations mécaniques par essai de traction, mesures de constantes physiques... ont permis de décrire la microstructure et le comportement mécanique de la phase résiduelle la plus ductile – phase dite « ex-bêta » - résultant de l'oxydation HT des gaines en zircaloy-4.

MOTS-CLES : *alliages de zirconium, oxydation haute température, transformation de phase bêta → alpha, propriétés mécaniques de la phase « ex bêta », effet de l'oxygène*

I. INTRODUCTION - OBJECTIFS :

Les alliages de zirconium sont largement utilisés dans le nucléaire pour leurs propriétés physiques. Ils ont été en particulier choisis pour la fabrication des gaines de combustible des Réacteurs nucléaires à Eau sous Pression (R.E.P.). Ces gaines constituent la première barrière de confinement du combustible. Etant données les conditions extrêmes d'utilisation de ces matériaux, il est indispensable de les qualifier afin de respecter les critères de sûreté en vigueur. Ceux-ci imposent d'étudier la tenue mécanique de ces matériaux dans les conditions nominales, mais aussi en conditions accidentelles hypothétiques. Un des scénarii envisagé est l'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (A.P.R.P.). Il correspond à une dépressurisation brutale du circuit primaire du réacteur due à une « grosse brèche » sur une de ses branches. Il conduit à un assèchement du cœur. Les gaines sont alors soumises à une température pouvant atteindre localement 1000 à 1200°C et à une pression interne élevée due au gaz de pressurisation initial (He) et aux gaz de fission. Elles subissent ensuite une trempe lors du renoyage du cœur par les injecteurs de sécurité prévus à cet effet. La gaine doit résister au mieux à ces conditions extrêmes afin d'empêcher ou de limiter au maximum tout risque de contamination et d'assurer la possibilité d'un refroidissement efficace de l'ensemble des assemblages combustibles du cœur du réacteur. Des études récentes [1 et 2], menées

en particulier au CEA, ont montré l'influence primordiale des évolutions structurales s'opérant lors de l'oxydation HT et lors de la trempe finale sur la tenue à la trempe et sur les caractéristiques mécaniques résiduelles. C'est à partir de cette problématique que le sujet d'étude a été défini, il porte sur l'oxydation HT et sur ses conséquences sur les propriétés résiduelles des matériaux de gainage combustible REP.

Nous présentons ci-après l'étude microstructurale menée en fonction de la teneur en oxygène, en nous focalisant sur la phase « ex-bêta¹ ». Des analyses EBSD ont permis de déterminer la morphologie et les orientations cristallographiques des sous-grains de la structure « ex-bêta ». Des cartographies quantitatives de répartition de l'oxygène ont pu être corrélées à la nanodureté, traduisant une redistribution de l'oxygène lors de la trempe finale corrélativement à la transformation de phases anisotherme bêta → alpha. Enfin, la caractérisation mécanique a mis en évidence une transition dans le mode de rupture, fonction de la teneur en oxygène et de la température, phénomène nécessitant d'être pris en compte pour modéliser la réponse mécanique globale des gaines.

II. MATERIAU :

L'alliage étudié est le Zircaloy-4 bas étain fourni par AREVA NP FUEL sous forme de tôle d'épaisseur 1,3 mm. Sa composition est donnée dans le Tableau 1 :

% massique	Sn	Fe	Cr	O
"Zy-4 bas étain (AFA-2G)"	1,300	0,210	0,100	0,125

Tableau 1, Composition chimique de l'alliage étudié (tôle de 1,3 mm d'épaisseur).

III. APPROCHE :

Dans les conditions normales de fonctionnement en REP, l'eau du circuit primaire est maintenue à une température avoisinant les 360°C aux points les plus chauds. D'après le diagramme binaire Zr-O de la Figure 1 ; c'est la phase α -Zr qui est stable à cette température.

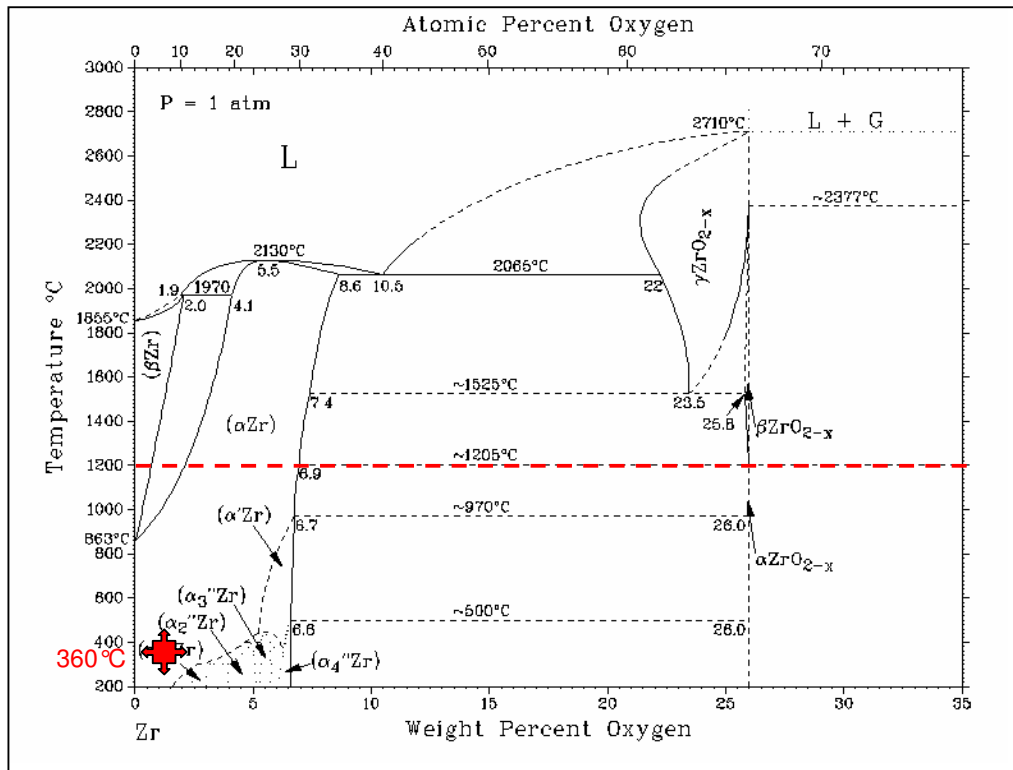


Figure 1, Diagramme de phases binaire Zr-O [3].

¹ La ductilité globale résiduelle de la gaine oxydée HT dépend essentiellement du comportement de cette phase (les autres phases en présence, oxyde (Zircone) et phase alpha(O), étant totalement fragiles à basses températures).

En service, une couche d'oxyde ZrO_2 se forme progressivement sans diffusion significative d'oxygène dans le métal sous-jacent (du fait de la trop faible température). La gaine est donc constituée de deux couches, l'une étant l'oxyde et l'autre le métal en phase $\alpha\text{-Zr}$ (de composition chimique identique à l'état de réception) comme le montre la Figure 2 (a) suivante :

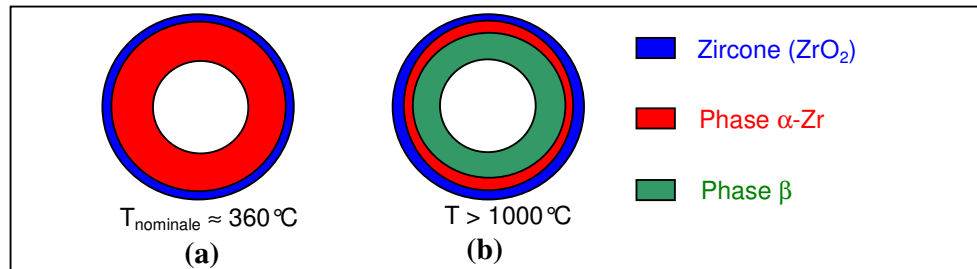


Figure 2, Coupes transverses schématisques de gaines combustibles REP après oxydation à basse ou à haute température.

A température élevée ($\geq 1000^\circ\text{C}$), seule une partie de l'oxygène qui réagit conduit à la formation d'oxyde ; l'autre partie diffuse dans le métal sous-jacent [4]. Du fait de cette diffusion importante de l'oxygène, la partie métallique externe de la gaine sous-jacente à l'oxyde se transforme progressivement en phase $\alpha(\text{O})$ stable à haute température (cette phase présente une très grande solubilité de l'oxygène, jusqu'à près de 30% atomique). Lors du renoyage du cœur, les gaines subissent une trempe. La phase β résiduelle (zone métallique interne non transformée en phase $\alpha(\text{O})$) va alors se retransformer en phase α ou α' (martensitique) lors du refroidissement rapide [5]. Après trempe, la phase étudiée après retour à 20°C sera dénommée phase « ex- β ». Après oxydation à haute température, la gaine est alors constituée typiquement de trois couches comme présentées en Figure 2-b : l'oxyde et les deux phases allotropiques du zirconium métallique : $\alpha(\text{O})$ et « ex- β ». La phase « ex- β » s'avère être importante car c'est la seule partie de la gaine oxydée HT qui garde une certaine ductilité. Cette phase est donc étudiée en priorité. Globalement, la gaine est assimilable à un matériau stratifié constitué de trois couches aux comportements mécaniques bien différents. L'objectif ultime est ainsi de modéliser le comportement global de la gaine oxydée HT par éléments finis, en introduisant les lois de comportement respectives des différentes phases / couches.

IV. RESULTATS :

Les protocoles expérimentaux d'incorporation de l'oxygène en vue de l'obtention d'échantillons monophasés « ex β » à différentes teneurs comprises entre 0,13 (état de réception industriel) et ~0,9%-massique ont été tout d'abord validés en deux temps : incorporation d'une quantité connue d'oxygène par oxydation HT puis ré-homogénéisation sous vide à haute température (réduction de la zircone et « aplatissement » du profil de diffusion de l'oxygène dans l'épaisseur des échantillons...). Ceci a nécessité beaucoup de temps et des contrôles systématiques. Pour ce faire, des analyses chimiques globales, la mesure du pouvoir thermoélectrique et la microdureté ont été mises en oeuvre pour valider l'homogénéité et les teneurs globales en oxygène obtenues.

L'étude s'est alors poursuivie en deux temps. D'une part, une caractérisation microstructurale de la phase « ex β » a été entreprise au moyen de l'EBSD, MEB, MET... afin de caractériser la morphologie et l'orientation cristallographique de la sous-structure « ex bêta » pour différentes teneurs en oxygène. D'autre part, une caractérisation mécanique de la phase « ex β » au moyen d'essais de traction, de la microdureté, de la nanodureté, de mesures de module d'Young... a été entreprise.

IV-1. Caractérisation microstructurale – illustration sur le Zy-4 chargé à 0,5% massique en oxygène :*IV-1-a. Aspects morphologiques et microchimiques :*

Des essais de dilatométrie permettent de caractériser les transformations de phases dans le matériau ainsi que l'influence de la vitesse de refroidissement. La [Figure 3](#) présente un exemple de diagramme TRC réalisé sur un échantillon en Zy-4 chargé à 0,5% massique en oxygène, obtenu par dilatométrie et ayant nécessité un recalage par analyse d'images :

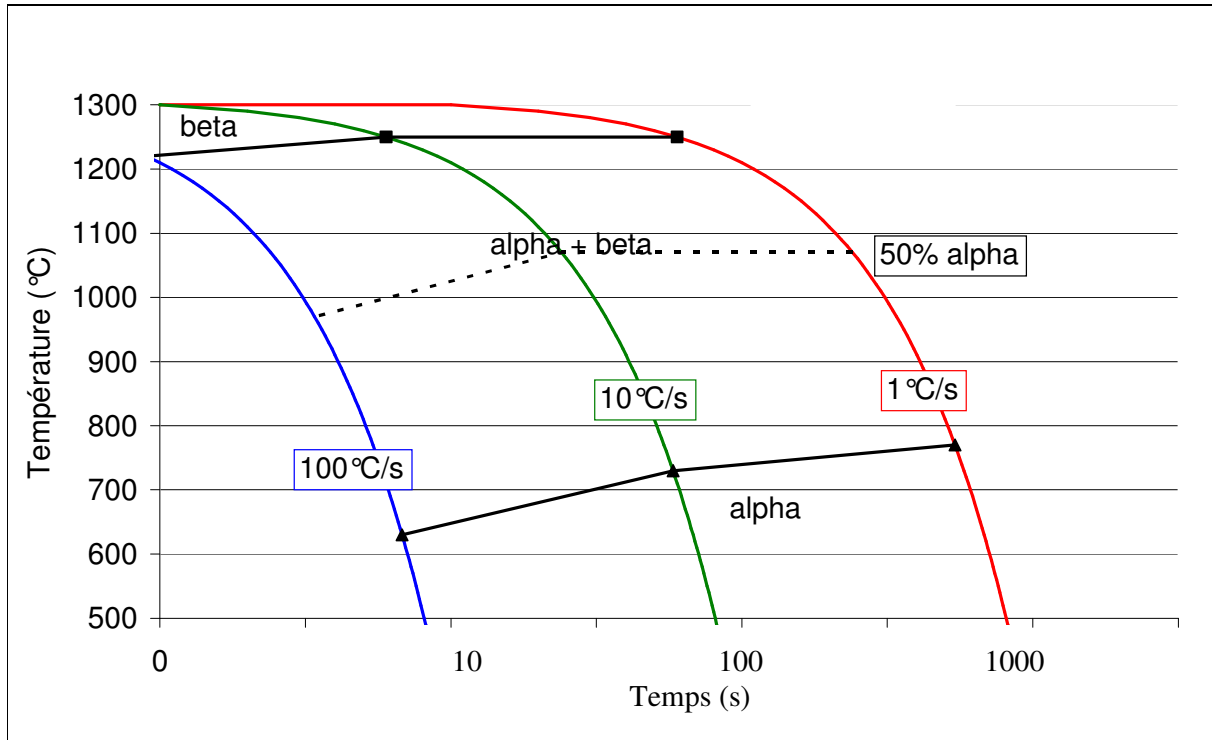


Figure 3, Diagramme TRC d'un échantillon de Zy-4 chargé à 0,5% massique en oxygène.

Ce diagramme présente les domaines d'existence des différentes phases suivant la vitesse de refroidissement. La microstructure typique d'un échantillon ayant servi à l'établissement de ce diagramme est montrée sur la [Figure 4](#) (pour une vitesse de refroidissement de 10 °C/s) :

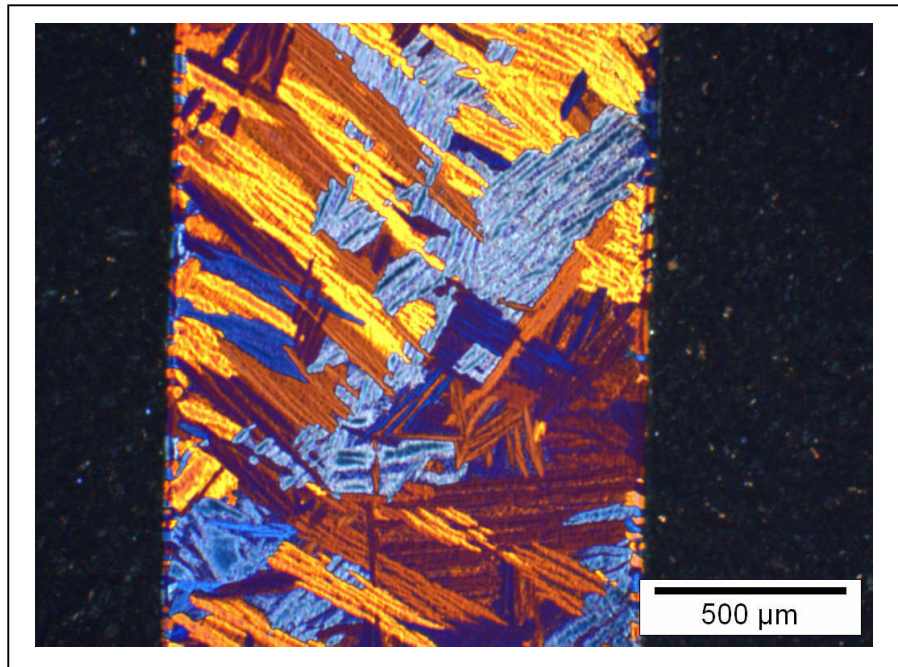


Figure 4, Micrographie obtenue au microscope optique en lumière polarisée d'un échantillon de Zy-4 chargé à 0,5% massique en oxygène traité à 1250°C puis refroidi à 10°C/s.

Cette figure montre une microstructure en « panier tressé » [6] qui a déjà été observée auparavant [6 et 7]. Des caractérisations complémentaires ont été menées au moyen de la nanodureté, de la microsonde électronique de Castaing et par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (Figure 5) :

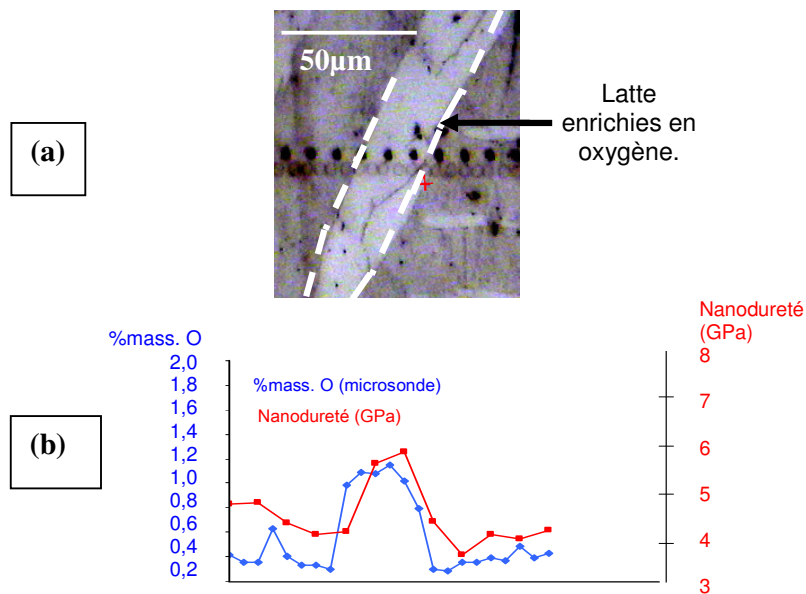


Figure 5, Aspect local de la microstructure « ex β » du Zy-4 à 0,5%mass. oxygène, refroidi à 10°C/s :
(a) Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés.
(b) Filiation de nanodureté et teneur locale en oxygène (microsonde électronique) associée.

Cette figure met en évidence le fait qu'il existe une corrélation entre la microstructure, la dureté, et la teneur locale en oxygène. En effet, il existe des durcissements locaux liés à la « partition » de l'oxygène (ségrégation) intervenue lors de la transformation de phases bêta → alpha au refroidissement.

IV-1-b. Aspects cristallographiques :

La microstructure a été également étudiée au moyen de l'EBS (Figure 6). Un ou plusieurs « ex grain(s) bêta » a (ont) pu être isolé(s) pour chaque échantillon étudié, afin de vérifier les relations d'orientations cristallographiques entre les variants alpha issus de la transformation de phase bêta → alpha au refroidissement (Figure 6 (b)).

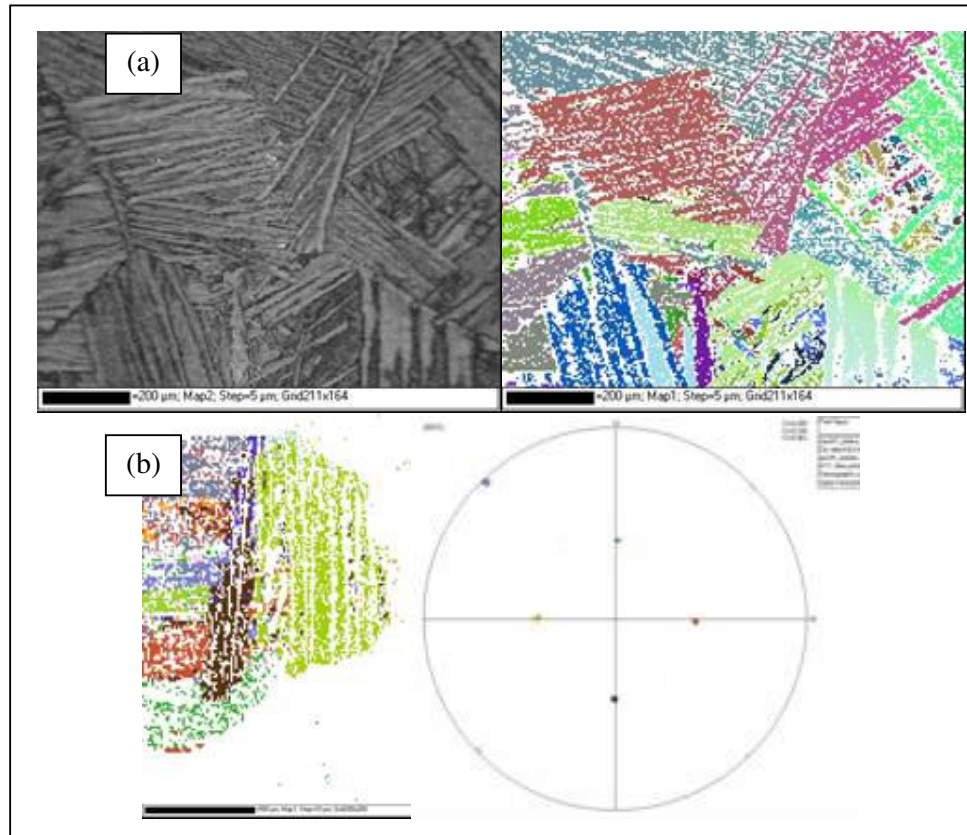


Figure 6, Etude en EBSD :
(a) Micrographies en électrons rétrodiffusés et cartographie d'orientation EBSD associée
(b) « ex grain bêta » isolé avec sa figure de pôle associée (0001).

Les relations d'orientation de Burgers ont été alors globalement vérifiées pour tous les échantillons étudiés [8]:

$$\langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} ; \{110\}_{\beta} // \{0001\}_{\alpha}$$

L'étude a été complétée par une caractérisation mécanique des échantillons.

IV-2. Caractérisation mécanique :

La caractérisation mécanique s'est déroulée au travers d'essais de traction. La Figure 7 présente la transition du mode de rupture (macroscopique) suivant la température d'essai pour un échantillon de Zy-4 chargé à 0,9% massique en oxygène :

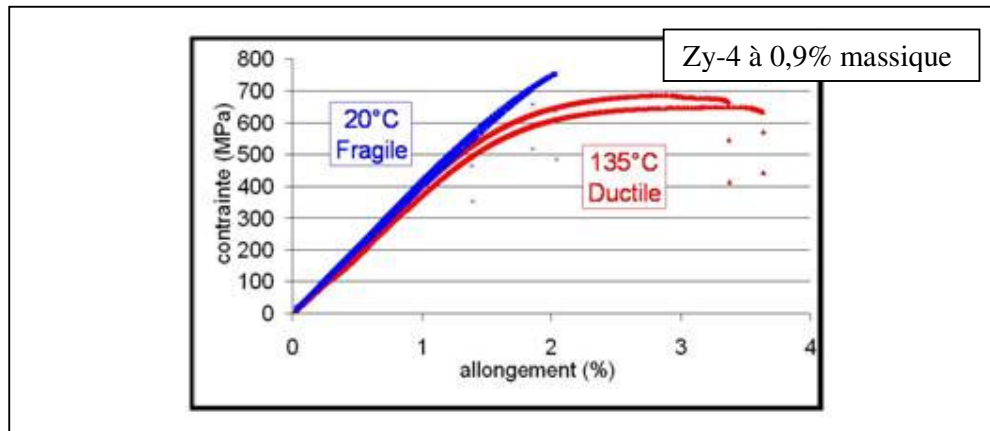


Figure 7, Mise en évidence de la transition du mode de rupture (macroscopique) du Zy-4 chargé à 0,9% massique en oxygène et trempé depuis 1300 °C, en fonction de la température d'essai.

L'étude mécanique a été réalisée pour différentes teneurs en oxygène et à différentes températures. La Figure 8 synthétise les résultats obtenus en représentant l'évolution de la ductilité à rupture en fonction de la température d'essai et pour des concentrations en oxygène allant de 0,13 (état de réception industriel) jusqu'à ~0,9% massique en oxygène.

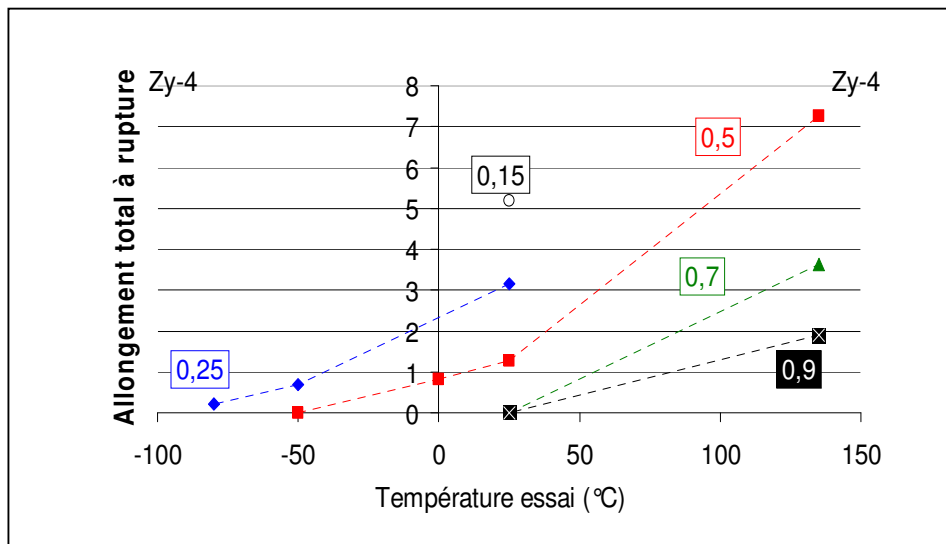


Figure 8, Evolution de la ductilité à rupture du Zy-4 « ex β » en fonction de la température d'essai et de la concentration en oxygène.

Les essais mécaniques de traction ont permis de mettre en évidence un décalage de la transition apparente du mode de rupture (macroscopique) fragile / ductile vers les hautes températures avec l'augmentation de la teneur en oxygène.

Enfin, différentes grandeurs physiques caractéristiques des échantillons ont été déterminées à température ambiante. Par exemple, les coefficients élastiques (le module d'Young notamment) ont été déduits de mesures ultrasonores, acoustiques et de nanoindentation, comme l'illustre la [Figure 9](#) suivante :

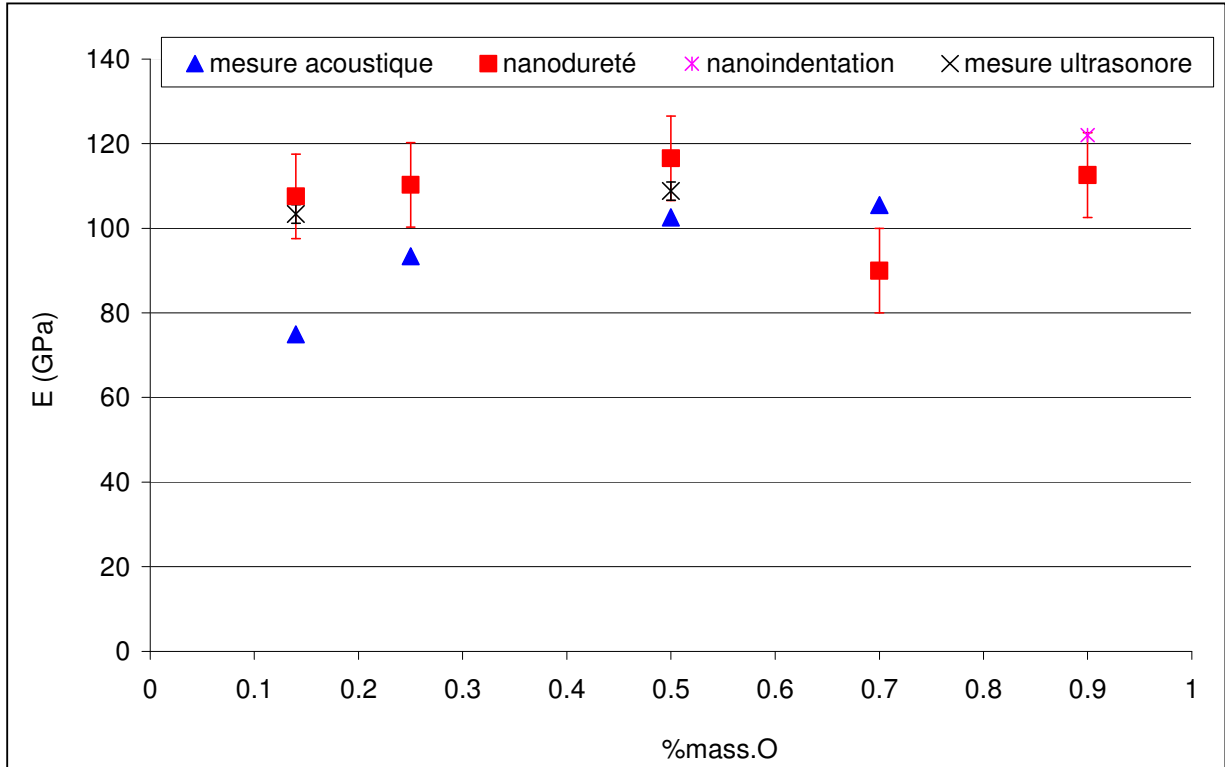


Figure 9, Mesure de module d'Young à température ambiante sur tous les échantillons par différentes techniques.

Cette figure montre que les différentes techniques mises en œuvre sont en assez bon accord et que le module d'Young du Zy-4 « ex β » varie peu avec la teneur en oxygène, dans la plage de teneurs en oxygène investiguée.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES :

La caractérisation microstructurale a permis de qualifier les différentes microstructures tant au point de vue relations d'orientation cristallographiques que du point de vue morphologie des sous-grains de la structure « ex bêta ». Différentes techniques d'analyses ont été utilisées au cours de cette étude afin de caractériser la redistribution spatiale de l'oxygène qui intervient lors de la transformation de phases anisotherme bêta → alpha au refroidissement.

Des essais mécaniques de traction ont permis de mettre en évidence une transition dans le mode de rupture suivant la température et la teneur en oxygène.

Associée à l'analyse EBSD, une étude fractographique va se poursuivre afin de déterminer plus précisément les modes de rupture.

Pour tester des teneurs en oxygène encore plus élevées, des essais de flexion seront réalisés en vue de la caractérisation de la phase alpha(O), a priori fragile.

Enfin, toutes les données issues des essais mécaniques (traction, flexion, mesures du module d'Young...) seront utilisées pour des calculs aux éléments finis, en vue de simuler le comportement mécanique global du matériau multi-couches, tel qu'il résulte de l'oxydation à haute température.

REFERENCES :

- [1] J.-C. BRACHET, J. PELCHAT, D. HAMON, R. MAURY, P. JACQUES et J.-P. MARDON, « Mechanical behavior at Room Temperature and metallurgical study of low-tin Zy-4 and M5TM (Zr-NbO) alloys after oxidation at 1100°C and quenching », « Proceeding of TCM on fuel behavior and LOCA conditions » organisé par IAEA, Halden, **(Sept. 2001)**.
- [2] L. PORTIER, T. BREDEL, J.C. BRACHET, V. MAILLOT, J.P. MARDON et A. LESBROS, « Influence of Long Service Exposures on the Thermal-Mechanical Behavior of Zy-4 and M5TM Alloys in LOCA Conditions », Journ. of ASTM International, vol. 2, n°2, **(Feb. 2005)**.
- [3] C. TOFFOLON, « Etude métallurgique de base et calculs de diagrammes de phases des alliages base zirconium du système : Zr-Nb-Fe-(O,Sn) », thèse de doctorat de l'université de Paris 6, **(22 février 2000)**.
- [4] J. FAVERGEON, « Anisotropie dans l'oxydation du zirconium et de ses alliages. Conséquences cinétiques, texturales et mécaniques. Apports expérimentaux et de modélisation », Thèse soutenue au LRRS à Dijon, **(Déc. 2001)**.
- [5] A. R. MASSIH, T. ANDERSSON, P. WITT, M. DAHLBÄCK et M. LIMBÄCK, « Effect of quenching rate on the beta to alpha phase transformation structure in zirconium alloy », Journal of Nuclear Materials, vol. 322, p. 138-151, **(Nov. 2003)**.
- [6] J. CREPIN, « Etude des mécanismes de déformation et d'endommagement du zirconium grade 702 traité bêta. Application aux cordons de soudure », Thèse de l'école polytechnique, **(1995)**.
- [7] A. MIQUET, D. CHARQUET et C.H. ALLIBERT, « Solid state phase equilibria of Zircaloy-4 in the temperature range 750-1050°C », Journal of Nuclear Materials, vol. 105, pp. 132-141, **(1982)**.
- [8] W.G. BURGERS, « on the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium », Physica, vol.1, p.561-586, **(1934)**.